

INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DEL MEDIO DE ALIMENTO SOBRE LA VELOCIDAD DE NITRIFICACIÓN

Antonio Martín Martín, Sebastián Fernando Calatrava González, M^a Montaña Díaz Rubio y Juan José Mohedo Gatón

Resumen

Se ha estudiado la influencia de la composición del alimento, de un agua modelo, sobre la velocidad de nitrificación utilizando un reactor continuo mezcla completa. Se han ensayado diversos medios recomendados por la bibliografía. Los resultados experimentales se han ajustado a un modelo cinético que implica dos reacciones sucesivas que siguen una cinética tipo Monod. Una vez determinadas las constantes cinéticas se concluye la importancia que ejerce la composición del medio sobre la cinética de la nitrificación.

Palabras clave: inhibición de la nitrificación, medios de alimento de nitrificación, cinética de nitrificación, depuración de aguas residuales, biorreactores continuos.

INTRODUCCIÓN

El nitrógeno es un elemento químico presente en forma muy variada en diversos tipos de aguas residuales. Se encuentra formando parte de moléculas orgánicas diversas (aminoácidos, urea, ácidos nucleicos, etc.) e iones como NH_4^+ , NO_2^- y NO_3^- .

El contenido medio en un agua residual urbana es de unos 30 mg/L de N-NH_4^+ y de 20 mg/L de N-org. En efluentes industriales y ganaderos estas concentraciones pueden ser aún mucho mayores (Hernández, 1992). Una gran parte de las diversas formas de N-org, se transforman enzimáticamente en N-NH_4^+ por microorganismos heterótrofos antes del tratamiento de depuración (proceso de Amonificación).

La necesidad de eliminar los compuestos nitrogenados en los procesos de depuración de aguas residuales se debe a (Ramalho, 1991):

- El amoníaco es oxidado por las bacterias del medio acuático primero a nitrito y después a nitrato consumiendo el oxígeno disuelto necesario para el equilibrio ecológico.
- El amoníaco en disolución acuosa se encuentra en equilibrio con el ion amonio. Un aumento de la temperatura o del pH propician una mayor concentración de amoníaco que por encima de ciertos niveles resulta tóxico para los peces y otros organismos del medio acuático.
- Los nitratos estimulan el crecimiento de las algas contribuyendo así a la eutrofización de ríos y lagos.
- Concentraciones elevadas de nitratos y nitritos en aguas de bebida pueden provocar metahe-moglobinemia en la población infantil además de favorecer la formación de nitrosaminas (compuestos de carácter cancerígeno).
- La presencia de N-NH_4^+ conduce a la formación de cloraminas y tricloruro de nitrógeno por reacción con el cloro utilizado como desinfectante en

Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad de Córdoba. Campus Universitario de Rabanales. Edificio C-3. 4071 Córdoba. Telf. 957 218 624. Fax: 957 218 625. E-mail: iq1mamaa@uco.es

Artículo recibido el 25 de noviembre de 1999, recibido en forma revisada el 8 de mayo de 2000 y aceptado para su publicación el 14 de diciembre de 2000. Pueden ser remitidas discusiones sobre el artículo hasta seis meses después de la publicación del mismo siguiendo lo indicado en las "Instrucciones para autores". En el caso de ser aceptadas, éstas serán publicadas conjuntamente con la respuesta de los autores.

las plantas potabilizadoras, aumentando su consumo a la vez que los compuestos citados son responsables de olores y sabores desagradables en las aguas potables.

En la actualidad se tiende a eliminar los compuestos de nitrógeno mediante procesos biológicos de nitrificación primero (con el concurso de bacterias autótrofas de los géneros *Nitrosomonas*, que oxidan NH_4^+ a NO_2^- , y *Nitrobacter*, que oxidan NO_2^- a NO_3^-) y desnitrificación posterior (reduciendo estos iones a compuestos gaseosos de nitrógeno, principalmente gas N_2 y óxidos nitrosos y nítricos).

Consultada la bibliografía se puede constatar que autores diversos sugieren distintas composiciones para el medio de cultivo de bacterias nitrificantes en procesos de nitrificación (Wiesmam, 1994; Takamizawa y col., 1993; Copp y col., 1995; Mahne y col., 1996; Muller y col., 1995; ATCC, 1989). Por otra parte, se ha descrito el efecto tóxico de diversos cationes metálicos sobre las bacterias nitrificantes (Henze y Harremoës, 1997).

En este trabajo se aborda el estudio cinético de la fase de nitrificación de cuatro aguas modelo. Dado que en la cinética influye tanto el tipo de población como la composición del medio, la experimentación se ha llevado a cabo utilizando el mismo cultivo de microorganismos y variando la composición del medio alimentado, para así tratar de contribuir a la aclaración de las opiniones divergentes descritas en la bibliografía consultada en relación con el efecto de la composición del medio.

MATERIALES Y METODOS

Dispositivo experimental

Se ha utilizado un biorreactor mezcla completa en flujo continuo (figura 1), formado por un cilindro de vidrio con un volumen (V) de 5,3 L y termostatizado a 20 °C, dotado de una salida lateral conectada a un decantador cuya función es impedir la pérdida de biomasa durante el experimento. Por la parte superior de este decantador sale el agua tratada y por la parte inferior se recoge y recircula la biomasa que haya podido salir con el efluente.

El aire se humidifica previamente para evitar la evaporación del medio.

El caudal de aire proporciona, además de las condiciones de aerobiosis apropiadas, una agita-

ción adecuada para mantener en suspensión la biomasa y garantizar la mezcla completa en el interior del biorreactor.

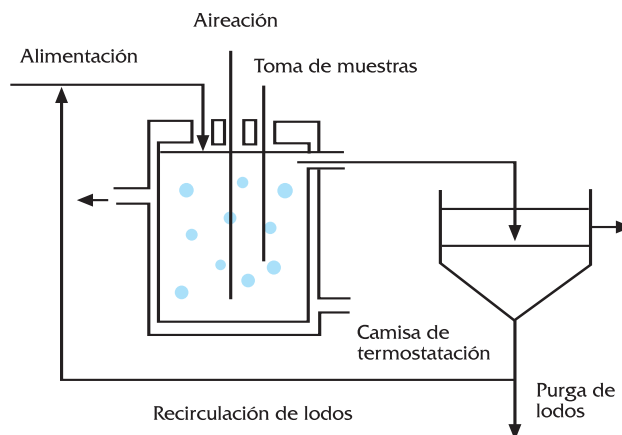


Figura 1. Esquema del dispositivo experimental

Al reactor se le adiciona sepiolita (silicato magnésico) finamente pulverizada en forma de Pansil cuya composición se recoge en la tabla 1. La sepiolita sirve como soporte para la fijación de las bacterias nitrificantes facilitando su decantación y recirculación posterior.

Para comprobar la existencia de mezcla completa en el reactor, se ha llevado a cabo un ensayo estímulo-respuesta mediante la adición a la corriente de entrada de un trazador (ácido clorhídrico); registrando la variación del pH con el tiempo. A partir del pH se ha calculado la concentración de ácido a la salida C (mol/L).

En la figura 2 se ha representado la concentración adimensional, $C_0 = \frac{C}{(n/V)}$ donde n es el número de moles de ácido añadidos como trazador, frente al tiempo adimensional $(\frac{t}{\theta})$. En dicha figura se observa como los datos experimentales se ajustan al comportamiento ideal, representado en la figura, de un reactor mezcla completa; por lo que se puede afirmar que el dispositivo utilizado funciona como un sistema mezcla completa típico (Slekely y Taelmelis, 1971).

Inóculo

Los lodos aerobios utilizados para el arranque de los biorreactores provienen del clarificador secundario de una estación de depuración de aguas residuales urbanas (E.D.A.R. "La Golondrina", Córdoba).

INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DEL MEDIO DE ALIMENTO SOBRE LA VELOCIDAD DE NITRIFICACIÓN

Mineralogía				
Sepiolita		85 %		
Otros silicatos		15 %		
Humedad		8,5 %		
Densidad aparente		70,0 g/l		
Distribución granulométrica (% sobre muestra seca a 105				
Micras	44	10	5	<5
% Retención	Cont.	8,2	3,1	88,7
Análisis químico (%)				
Pérdida por calcinación		10,5		
SiO ₂		62,0		
Al ₂ O ₃		1,7		
Fe ₂ O ₃		0,5		
MgO		23,9		
CaO		0,5		
Na ₂ O		0,3		
K ₂ O		0,6		
Ninguno de estos óxidos está libre, sino que forman parte de la estructura de la arcilla.				

Tabla 1. Características y composición química de la Sepiolita (Pansil).(Tolsa S.A., Madrid).

Previamente a la realización de los experimentos y con vistas a la aclimatación y enriquecimiento en nitrificantes (bacterias de los géneros *Nitrosomonas* y *Nitrobacter*) de la biomasa, se lleva a cabo en el reactor durante unas cuatro semanas y con soporte de sepiolita, cargas discontinuas con volúmenes progresivos de los medios sintéticos a ensayar.

La temperatura de operación del biorreactor durante la fase de crecimiento-adaptación de biomasa fue de 20 °C

Alimento utilizado.

Todos los medios consultados en la bibliografía mantienen sin cambios significativos la composición de macronutrientes (fosfatos y sulfatos potásicos, sódicos y magnésicos), y no así la de micronutrientes (cobre, hierro, molibdeno, etc.) que, aunque presentes en menor proporción, tienen gran importancia en el crecimiento bacteriano.

En la tabla 2, se presenta la composición en micronutrientes de seis medios hallados en la revisión bibliográfica. La composición en macronutrientes suele ser similar en todos los casos o con variaciones que no sobrepasan el orden de magnitud. Dada la similitud de algunos de los medios ci-

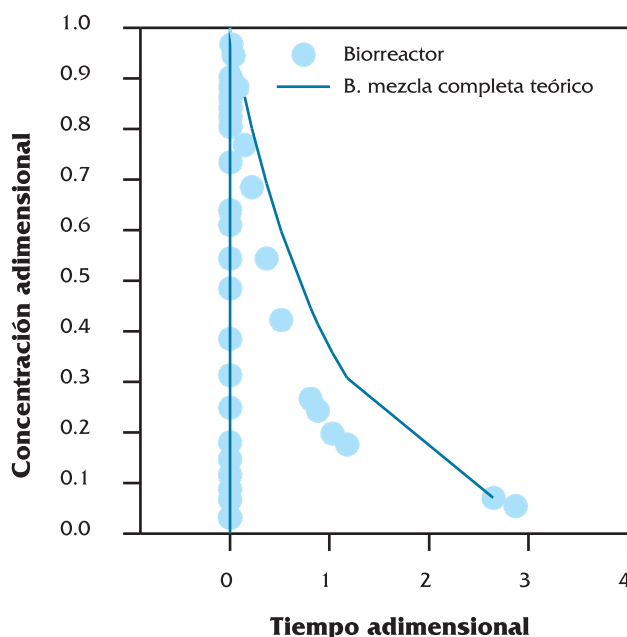


Figura 2. Comportamiento del biorreactor experimental frente a un recipiente de mezcla completa teórico.

tados se han seleccionado aquellos cuatro que presentan mayores variaciones. La composición en macronutrientes se recoge en la tabla 3. Los cambios más significativos están relacionados con la concentración de oligoelementos agregados (tabla 4), principalmente Zn, Co y Mo, que son los que presentan un mayor poder inhibidor (Henze, Harremöes, 1997; Camilla, 1998).

No todos los medios descritos presentan H₃BO₃ en su composición, a pesar de estar presente en numerosos medios de cultivos bacterianos (ATCC, 1989).

La concentración de ion NH₄⁺ se fija en 50 mg/L de N-NH₄⁺ para todos los medios ensayados, agregado en forma de (NH₄)₂SO₄. Esta concentración garantiza la no inhibición por exceso de sustrato.

Debido a la importancia del pH en el proceso, el medio debe estar tamponado.

En los medios ensayados se agrega KHCO₃ (1 g/L) que, además de mantener junto con los fosfatos el pH del proceso dentro de los niveles óptimos de crecimiento de los microorganismos (7,5 a 8 para *Nitrosomonas* y *Nitrobacter*), aporta el carbono inorgánico necesario para el crecimiento microbiano.

Compuesto	ATCC, 1989		Copp, 1995		Mahne, 1996	Muller, 1995	Takamizawa, 1993	Wiesmann, 1994
	Nitrosomonas	Nitrobacter	Nitrificantes	Nitrobacter	Nitrificantes	Nitrificantes	Nitrificantes	Nitrificantes
Mo ⁺⁶	3.97.10 ⁻²	1.98.10 ⁻²	---	9.69.10 ⁻⁴	3.97.10 ⁻²	9.59.10 ⁻²	3.97.10 ⁻⁴	10.8
Mn ⁺²	5.55.10 ⁻²	2.78.10 ⁻²	---	2.28.10 ⁻²	5.55.10 ⁻²	1.65	5.55.10 ⁻⁴	35.2
Zn ⁺²	2.27.10 ⁻²	1.14.10 ⁻²	---	1.59.10 ⁻²	2.27.10 ⁻²	0.65	2.27.10 ⁻²	6.24
Cu ⁺²	5.09.10 ⁻³	2.55.10 ⁻³	3.18.10 ⁻²	1.91.10 ⁻³	5.09.10 ⁻³	0.16	5.09.10 ⁻³	1.43
Co ⁺²	4.96.10 ⁻⁴	2.48.10 ⁻⁴	---	---	4.96.10 ⁻⁴	0.29	4.96.10 ⁻⁴	0.71
Ca ⁺²	5.54	3.61	8.02	3.61	5.45	40.1	7.22	---
H ₃ BO ₃	---	---	---	---	---	0.31	---	200
Fe ⁺²	1*	1*	0.10	1.70*	1.00*	0.84	0.31	---
	(Fe-E DTA)	(de Secuestre- ne NaFe 13% Gergy Industrial Chemicals)	(quelatado con E DTA)	(de Seq-138- Fe (6%))	(de Fe quelatado)	(quelatado con E DTA)	(quelatado con E DTA)	

* Las concentraciones están referidas al compuesto de hierro.

Tabla 2. Concentraciones en mg/L de elementos traza de distintos medios propuestos en la bibliografía.

MACRONUTRIENTES	MEDIO I	MEDIO II	MEDIO III	MEDIO IV
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.236	0.236	0.236	0.236
Na ₂ HPO ₄	0.04	0.2	0.2	0.03
KH ₂ PO ₄	---	---	---	0.06
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.06	0.2	0.2	0.1
KHCO ₃	1	1	1	1

Tabla 3. Concentraciones en g/L de macronutrientes de los medios ensayados.

MICRONUTRIENTES	MEDIO I	MEDIO II	MEDIO III	MEDIO IV
Mo ⁺⁶	10.8	3.97 . 10 ⁻⁴	3.97 . 10 ⁻²	3.97 . 10 ⁻²
Mn ⁺²	35.2	5.55 . 10 ⁻⁴	5.55 . 10 ⁻²	5.55 . 10 ⁻²
Zn ⁺²	6.24	2.27 . 10 ⁻²	2.27 . 10 ⁻²	2.27 . 10 ⁻²
Cu ⁺²	1.43	5.09 . 10 ⁻³	5.09 . 10 ⁻³	5.09 . 10 ⁻³
Co ⁺²	0.71	4.96 . 10 ⁻⁴	7.40 . 10 ⁻²	4.96 . 10 ⁻⁴
Ca ⁺²	---	7.22	7.22	7.22
H ₃ BO ₃	200	---	---	0.31
Fe ⁺²	---	0.31	0.31	0.10
(quelatado con E DTA)				

Tabla 4. Concentraciones en mg/L de oligoelementos utilizadas en los medios ensayados.

Procedimiento operativo.

Una vez aclimatada la biomasa se inicia la circulación de un caudal constante de la disolución modelo a través del reactor; seguidamente se procede a una purga controlada del mismo para mantener constante la concentración de biomasa. Debido a la baja actividad de la biomasa con algunos de los medios ensayados, hubo necesidad de disminuir la frecuencia de purga.

Los tiempos de residencia hidráulicos ($\theta = \frac{V}{Q}$), para cada uno de los medios ensayados se recogen en la tabla 6.

La toma de muestra se lleva a cabo por una de las salidas superiores, centrifugándola y devolviendo la biomasa resultante al reactor.

La aireación y la temperatura a 20 °C se mantienen constantes.

Métodos analíticos.

Los análisis efectuados incluyen la determinación de pH, amonio, nitrito, nitrato, sólidos en suspensión totales, sólidos en suspensión minerales y sólidos en suspensión volátiles así como oxígeno disuelto.

La determinación de pH se realiza sobre muestras brutas mediante un pHmetro CRISON, modelo Digit 200, provisto de un electrodo de vidrio.

La determinación de la concentración de ion amonio se realiza por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) mediante un equipo formado por: un módulo de impulsión de disolventes (MS126) BECKMAN, que dispone de un sistema de dobles bombas con control de pulsos; un inyector de rotor RHEODYNE, modelo 7725i con bucle de inyección de 20 µl; y un detector de conductividad iónica (I.C.) METROHOM, modelo 732, conectado a una interfase (IA406) BECKMAN. El control de los dispositivos, procesamiento de datos y emisión de resultados se realiza mediante software "System Gold" BECKMAN.

La separación de analitos se realiza por intercambio iónico mediante columna cromatográfica (125x4.0 mm) METROHM, modelo METROSEP cationes 1-2 (6.1010.000), empaquetada con gel de sílice esférico con grupos de ácido málico de polibutadieno, y fase eluyente 4 mM de ácido tartárico y 1 mM de ácido dipicolínico y un 1 % de acetonitrilo (conductividad 500 µS/cm); con velocidad de flujo de 1 mL/min.

La medida de la concentración de los iones nitrato y nitrito se lleva a cabo igualmente mediante Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC), midiendo la conductividad iónica. El equipo empleado es el mismo que en la determinación de amonio, pero con columna para aniones (125x4.0 mm) HAMILTON PRP-X100 empaquetada con un copolímero de poliestireno-divinilbenzeno con grupos amonio cuaternario, y fase eluyente 2 mM de ácido ftálico y 10 % de acetona (conductividad 160 µS/cm), con velocidad de flujo de 2 mL/min.

Los sólidos en suspensión totales (SST), minerales (SSM) y volátiles (SSV) tanto los adheridos a la sepiolita como los que se encuentran en suspensión, se determinan por filtración y secado a 105 °C y posterior incineración a 550 °C de los sólidos procedentes del secado de acuerdo con los métodos normalizados (APHA, 1992). La sepiolita al comportarse como sólido inerte para dicho método, no interfiere en la determinación de los SSV, quedando contabilizada como SSM.

La determinación del oxígeno disuelto se hace necesaria para garantizar que no existan limita-

ciones del mismo para el crecimiento de los microorganismos nitrificantes y para el desarrollo del proceso de nitrificación. La medida de oxígeno disuelto se ha llevado a cabo mediante electrodo de oxígeno "WTW" EOT 196, introducido en el biorreactor, controlado por un microprocesador "WTW" OXO 196.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Desarrollo del modelo cinético.

Con la finalidad de efectuar una comparación cuantitativa acerca de la influencia de la composición del medio sobre la velocidad de nitrificación, se ha formulado un modelo, al que posteriormente se ajustan los datos experimentales, fundamentado en las hipótesis siguientes:

- El proceso de nitrificación se puede considerar como una reacción sucesiva en que el ion amonio se oxida primero a ion nitrito y posteriormente éste a ion nitrato.



- Existe mezcla completa en el biorreactor.
- No existe limitación de oxígeno para el crecimiento de los microorganismos.
- No hay inhibición por sustrato por ser el pH < 9 y la suma de las concentraciones de (N-NH₃ + N-NH₄⁺) < 65 mg/L.
- Es despreciable la cantidad de amonio que se consume en la síntesis celular.
- La alimentación está desprovista de biomasa nitrificante.
- El caudal de alimento, la temperatura y la aireación se mantienen constantes en el transcurso de un experimento.

Para la velocidad de consumo de sustrato, se ha propuesto la ecuación (Wiesmann, 1994):

$$r_s = \frac{\mu_{max}}{Y_{X/S}} \cdot \frac{S}{(K_S + S)} \cdot X \quad (1)$$

Dado que se ha medido la concentración total de biomasa X y que, según Wiesmann (1994), la concentración de Nitrosomonas suele ser el 83% de la total, en adelante se utilizará la relación X_A = 0.83X para Nitrosomonas, y X_B = 0.17X para Nitrobacter.

De la ecuación 1, se puede definir la constante K_A a partir de biomasa X_A, mediante la expresión:

$$K_A = \frac{\mu_{A_{max}}}{Y_{B/N-NH_4}} * X_A \quad (2)$$

donde $\mu_{A_{max}}$ es la velocidad específica de crecimiento máxima (d^{-1}); X_A es la concentración de Nitrosomonas (mg/L) y $Y_{B/N-NH_4}$ (g Nitrosomonas / g Nitrógeno amoniacal) es el coeficiente de rendimiento de amonio en biomasa.

Con una expresión análoga se define K_B para las Nitrobacter.

$$K_B = \frac{\mu_{B_{max}}}{Y_{B/N-NO_2^-}} * X_B \quad (3)$$

Con objeto de simplificar las expresiones, se representa la concentración de cada uno de los iones NH_4^+ , NO_2^- y NO_3^- por A, B, y C respectivamente.

Dado que todos los experimentos se han llevado a cabo en condiciones no estacionarias en un reactor de mezcla completa y son tres los componentes implicados, se pueden plantear los tres balances de materia independientes que siguen:

• Balance de amonio:

$$\frac{dA_s}{dt} = D(A_e - A_s) - K_A \frac{A_s}{(K_{SA} + A_s)} \quad (4)$$

donde : "D" representa la velocidad de dilución (inversa del tiempo de retención hidráulico), "t" el tiempo y los subíndices "e" y "s" condiciones de entrada y salida respectivamente.

• Balance de nitrito:

$$\frac{dB_s}{dt} = -D * B_s + K_A \frac{A_s}{(K_{SA} + A_s)} - K_B \frac{B_s}{(K_{SB} + B_s)} \quad (5)$$

• Balance de nitrato:

$$\frac{dC_s}{dt} = K_B \frac{B_s}{(K_{SB} + B_s)} - D * C_s \quad (6)$$

Las ecuaciones diferenciales 4, 5 y 6 se han resuelto utilizando el método de Runge-Kutta de cuarto orden, introduciendo la velocidad de dilución "D" de cada experimento, así como la concentración de amonio de entrada, A_e (que permanece constante en 50 mg/L).

Por iteración numérica se determinan los valores K_A , K_{SA} , K_B y K_{SB} hasta conseguir que las

concentraciones de amonio A_s , nitrito B_s y nitrato C_s calculados por las ecuaciones 4 a 6 se aproximen a las experimentales. Para que el método matemático permita la determinación de las constantes, los valores de las concentraciones de los iones amonio y nitrito en estado estacionario deben ser mayores de cero. Por limitaciones físicas del propio sistema experimental, no pueden emplearse caudales bajos a los que la conversión de los iones amonio y nitrito sea total, o demasiado altos, para los cuales la conversión a nitrato sea nula. Por tanto, y según lo expuesto anteriormente, los tiempos de residencia hidráulicos se han modificado para los distintos experimentos, dependiendo su valor de la concentración de biomasa inicial y de la influencia del medio sobre la cinética del proceso.

Los parámetros K_{SA} y K_{SB} , según se deduce de la ecuación 1, pierden relevancia a concentraciones relativamente altas de sustrato (amonio o nitrito), para las que el modelo sigue una cinética de orden cero, por ello los resultados de estado estacionario obtenidos por simulación, apenas se afectan por los mismos. A pesar de la escasa influencia de K_{SA} y K_{SB} sobre los valores a los que se alcanza el estado estacionario, la forma de las curvas obtenidas por simulación con las cuatro constantes se adapta mejor al comportamiento experimental observado que las curvas simuladas mediante una cinética de orden cero, de ahí que se utilicen los cuatro parámetros.

Una vez decidida la simulación con los cuatro parámetros se observa que la forma de las curvas es poco sensible a los valores de K_{SA} y K_{SB} , y dado que a los caudales ensayados las concentraciones de amonio y nitrito en el estado estacionario son relativamente elevadas, se han tomado de la bibliografía los valores de $K_{SA} = 0,73$ mg/L y $K_{SB} = 1,3$ mg/L respectivamente (Wiesmann, 1994) a 20 °C, dejando como parámetros a ajustar con el modelo los valores de K_A y K_B .

Discusión de los resultados.

En las figuras 3 a 7 se han representado conjuntamente los valores experimentales y los deducidos con el modelo para las concentraciones de amonio, nitrito y nitrato, observándose la bondad del modelo en el ajuste de los datos.

En todos los experimentos, el balance total de N de cada muestra, cierra entorno a los 46-48 mg/L, frente a los 50 mg/L que se deberían obtener.

INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DEL MEDIO DE ALIMENTO SOBRE LA VELOCIDAD DE NITRIFICACIÓN

Las diferencias en el balance de N total se justifican por:

- El N consumido en el crecimiento celular no incluido en el modelo, y que se elimina en la corriente de purga.

- Las pérdidas de N-NH_4^+ por desabsorción en forma de NH_3 , como consecuencia de la aireación y del pH básico del medio.

En la tabla 6 se presentan para cada medio ensayado los valores de las variables de operación así como las constantes cinéticas, tanto en la oxidación de amonio a nitrito, como de nitrito a nitrato (K_A/X_A y K_B/X_B), observándose que aumentan sucesivamente del medio I al IV.

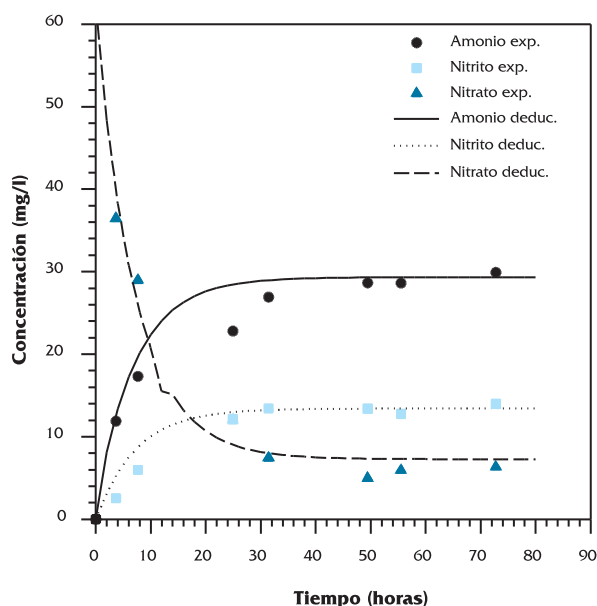


Figura 3. Medio I. Representación de los datos experimentales y los deducidos por el modelo frente al tiempo. Parámetros de operación: $\theta = 0.3067$ d, $X = 460$ g SSV/L

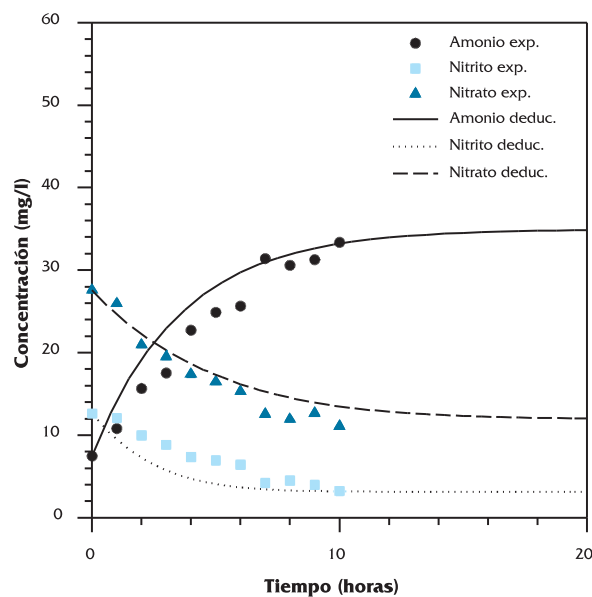


Figura 4. Medio II. Representación de los datos experimentales y los deducidos por el modelo frente al tiempo. Parámetros de operación: $\theta = 0.1534$ d, $X = 340$ g SSV/L

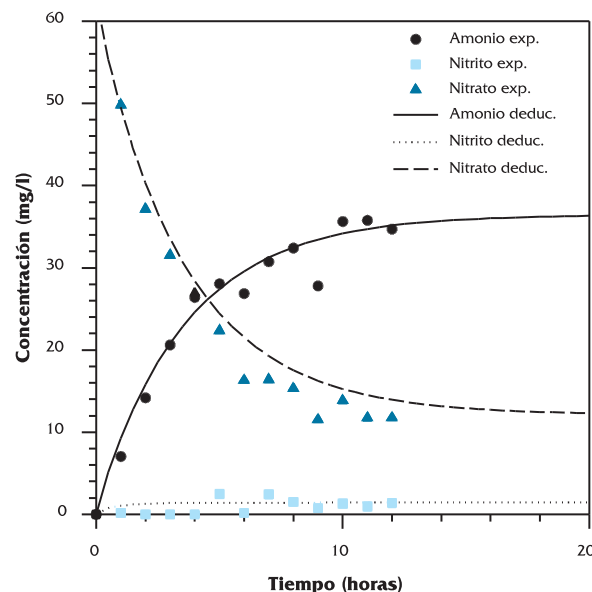


Figura 5. Medio III. Representación de los datos experimentales y los deducidos por el modelo frente al tiempo. Parámetros de operación: $\theta = 0.1534$ d, $X = 270$ g SSV/L

MEDIO	θ (d)	X (mg SSV/L)	K_A (mg/Ld)	K_B (mg/Ld)	K_A/X_A (mg SSV/mg d)	K_B/X_B (mg SSV/mg d)
I	0.3067	460	69	26	0.180	0.332
II	0.1534	340	100	110	0.354	1.703
III	0.1534	270	90	150	0.402	3.268
IV(1)	0.1284	105	160	150	1.836	8.403
IV(2)	0.0690	160	240	190	1.807	6.985

Tabla 6. Valores de las variables de operación y de las constantes cinéticas para cada uno de los medios ensayados.

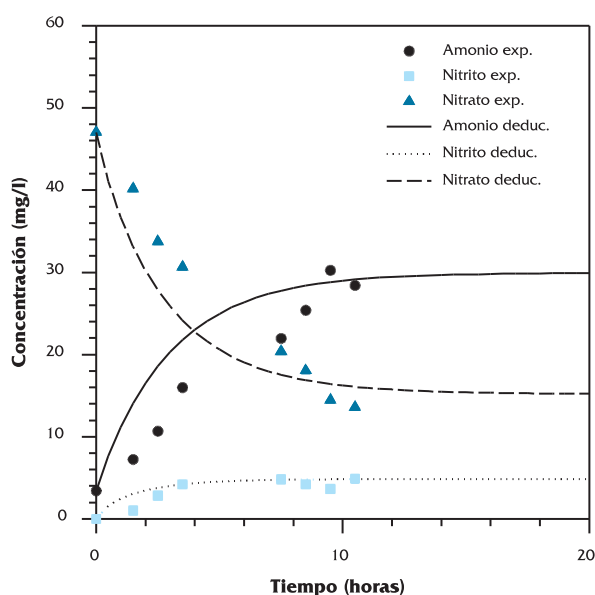


Figura 6. Medio IV(1), Representación de los datos experimentales y los deducidos por el modelo frente al tiempo. Parámetros de operación: $\theta = 0.1284$ d, $X = 105$ g SSV/L

A partir de las constantes cinéticas y estequiométricas que figuran en Henze y col. (1997), se han calculado los valores de K_A y K_B observándose que para el medio IV el valor calculado de K_A es prácticamente el doble del aquí obtenido. En cuanto al valor de K_B , existen coincidencias.

Mediante las ecuaciones 7, 8 y 9 se han calculado las velocidades de nitrificación para el estado estacionario.

$$r_A = \frac{50 - A_S}{\theta * X} \quad (7)$$

$$r_B = \frac{B_S}{\theta * X} \quad (8)$$

$$r_C = \frac{C_S}{\theta * X} \quad (9)$$

En la tabla 7 se observa cómo el medio I es el que presenta los valores más bajos en las velocidades de nitrificación, y cómo mejoran con respecto a él las velocidades en los otros medios, tomando en el medio IV nuevamente valores máximos.

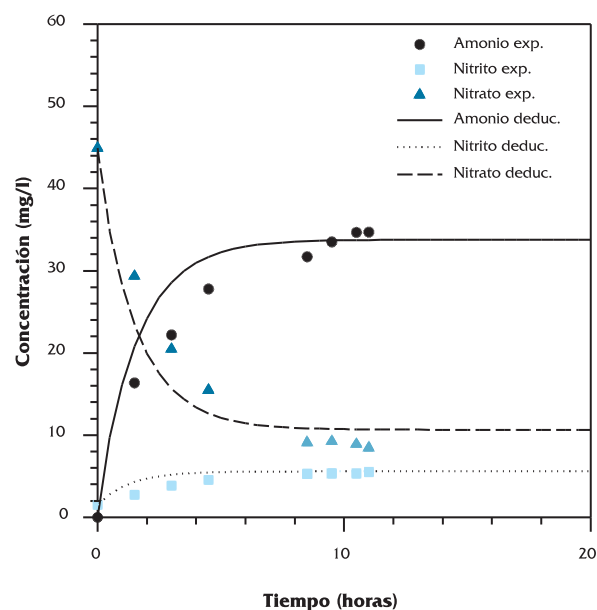


Figura 7. Medio IV(2), Representación de los datos experimentales y los deducidos por el modelo frente al tiempo. Parámetros de operación: $\theta = 0.069$ d, $X = 160$ g SSV/L

Las velocidades de nitrificación menores se observan entre el medio I (tomado de Wiesman, 1994), siendo este medio el que presenta mayores valores de las concentraciones en metales Co, Mo, Mn y Zn (tabla 4).

Son varios los trabajos que hablan acerca de los efectos inhibidores de dichos elementos (Henze y col., 1997; Camilla y col., 1998). Las diferencias que presentan los valores de las constantes cinéticas y en consecuencia las velocidades de nitrificación de los medios entre sí, pueden ser atribuidas al exceso o defecto de alguno de los oligoelementos empleados.

La baja actividad de los microorganismos en los medios I, II y III se puso de manifiesto en la fase experimental ya que para obtener conversiones apreciables de sustrato se tuvo que aumentar el (del medio IV al I (tabla 6). Es importante mencionar igualmente la edad de lodos. En el medio I, para conseguir nitrificación y evitar el lavado de la biomasa con el rango de caudales ensayados (edad crítica), la edad de lodos hubo de ser muy elevada

Velocidades de Nitrificación (g L ⁻¹ g ⁻¹ L d ⁻¹)	Medio I	Medio II	Medio III	Medio IV (1) (2)
r_A	0.1465	0.2962	0.3303	1.4901 / 1.4701
r_B	0.0950	0.0598	0.0348	0.3605 / 0.5056
r_C	0.0515	0.2285	0.2969	1.1296 / 0.9642

Tabla 7. Valores de las velocidades de nitrificación obtenidas para cada medio ensayado.

(130 d) lo que indica inhibición en el crecimiento microbiano posiblemente como ya se ha dicho por el contenido en metales. Dicha edad pudo ser reducida con los medios II, III y IV a valores análogos a los de la bibliografía (7 y 8 d).

CONCLUSIONES

A través del estudio experimental realizado se ha puesto de manifiesto la gran influencia que ejerce sobre la cinética del proceso de nitrificación las concentraciones de los oligoelementos presentes en el medio; los mejores resultados se han obtenido con un medio cuya composición se adjunta seguidamente:

MACRONUTRIENTES g/L		MICRONUTRIENTES mg/L	
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.236	Mo ⁺⁶	3.97 · 10 ⁻²
Na ₂ HPO ₄	0.03	Mn ⁺²	5.55 · 10 ⁻²
KH ₂ PO ₄	0.06	Zn ⁺²	2.27 · 10 ⁻²
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.1	Cu ⁺²	5.09 · 10 ⁻²
KHCO ₃	1	Co ⁺²	4.96 · 10 ⁻²
		Ca ⁺²	7.22
		H ₃ BO ₃	0.31
		Fe ⁺²	0.10
		(quelatado con E DTA)	

Tabla 5. Composición óptima de los diferentes medios ensayados.

Llama poderosamente la atención que en la bibliografía se encuentren recomendados medios de composición muy diferentes, con concentraciones de iones metálicos superiores en varios ordenes de magnitud al que aquí ha conducido a los mejores resultados.

LISTA DE SIMBOLOS

- A concentración de N-NH₄⁺. [ML⁻³].
- B concentración de N-NO₂⁻. [ML⁻³].
- C concentración de N-NO₃⁻. [ML⁻³].
- C_θ concentración adimensional de trazador.
- d días. [T].
- D velocidad de dilución. [T⁻¹].
- K_A constante cinética definida por la ecuación 2 [ML⁻³ T⁻¹].
- K_B constante cinética definida por la ecuación 3. [ML⁻³ T⁻¹].
- K_S constante cinética. [ML⁻³].
- K_{SA} constante cinética. [ML⁻³].
- K_{SB} constante cinética. [ML⁻³].
- n número de moles.
- Q caudal. [ML⁻³].
- r velocidad de consumo de sustrato. [ML⁻³ T⁻¹].
- S concentración de sustrato. [ML⁻³].
- SSV sólidos en suspensión volátiles; con frecuencia se identifican, de modo aproximado, con microorganismos. [M].
- t tiempo. [T].
- V volumen. [L³].
- X concentración total de microorganismos. [ML⁻³].
- X_A concentración de Nitrosomonas, 0.83X. [ML⁻³].
- X_B XB: concentración de Nitrobacter, 0.17X. [ML⁻³].
- Y_{xs} coeficiente de rendimiento verdadero para la transformación de un sustrato en microorganismos (biomasa), masa microorganismos / masa sustrato. Adimensional.
- μ velocidad específica de crecimiento, calculada como:

$$\mu = \frac{1}{X} * \frac{dX}{dt} \quad [T^{-1}] \quad (10)$$
- μ_{max} velocidad específica de crecimiento máxima. [T⁻¹].
- θ tiempo de residencia hidráulico. [T].
- θ_s tiempo de residencia de sólidos o edad del lodo. [T].

Subíndices.

- B microorganismos (biomasa).
- e entrada al biorreactor.
- N-NH₄⁺ amonio expresado como N.
- N-NO₂⁻ nitritos expresados como N.
- N-NO₃⁻ nitratos expresados como N.
- org relativo a la materia orgánica.
- s salida.

REFERENCIAS

- APHA; AWWA; WPCF Métodos Normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Díaz de Santos S.A. Madrid (1992)
- ATCC. "Catalogue of Bacteria & Bacteriophages". 17th edition. (1989)
- Camilla, G.; Lena, G. y Gunnel, D. "Comparison of inhibition assays using nitrogen removing bacteria: application to industrial wastewater". Wat. Res. Vol. 32, nº 10, p. 2995-3000. (1998).
- Copp, J. y Murphy, K. "Estimation of the active nitrifying biomass in activated sludge". Wat. Res. Vol. 29, nº 8, p. 1855-1862. (1995).
- Harremöes, P. y Sinkjaer, O. "Kinetic interpretation of nitrogen removal in pilot scale experiments". Wat. Res. Vol. 29, nº 3, p. 899-905. (1995).
- Henze, M.; Harremöes, P.; La Cour Jansen, J. y Arvin, E. "Wastewater treatment". 2ª Edición. Springer. (1997).
- Hernandez, A. "Depuración de aguas residuales". Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. Colección Señor, nº 9. Madrid, España (1992).
- Levenspiel, O. "El omnilibro de los reactores químicos". Ed. Reverté. Barcelona, España (1986).
- Mahne, I.; Princi, A. y Megusar, F. "Nitrification- denitrification in nitrogen High- Strength liquid wastes". Wat. Res. Vol. 30, nº 9, p. 2107-2111. (1996).
- Muller, E.; Stouthamer, A. y Verseveld, H. "A novel method to determine maximal nitrification rates by sewage sludge at a non-inhibitory nitrite concentration applied to determined maximal rates as a function of the nitrogen load". Wat. Res. Vol. 29, nº 4, p. 1191-1197. (1995).
- Ramallo, R. S. "Tratamiento de aguas residuales". Ed. Reverté. Barcelona (1991).
- Sheintuch, M.; Tartakovsky, B.; Naarkis, N. y Rebhun, M. "Substrate inhibition and multiple states in a continuous nitrification process". Wat. Res. Vol. 29, nº 3, p. 953-963. (1995).
- Sleeky, J. y Themelis, N.J. Rate Phenomena in Process Metallurgy. Wiley-Interscience. New York (1971).
- Takamizawa, K.; Fukunaga, I. y Inoue, Z. "Promotion of nitrification and denitrification by recirculation of effluent and biofilm process". Environmental Technology, Vol. 14, p. 981-987. (1993).
- Wiesmann, U. "Biological Nitrogen Removal from Wastewater". Advances in Biochemical Engineering. Biotechnology, Vol. 51. Springer-Verlag (1994).